

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
15. September 2005 (15.09.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/085129 A2

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C01B 31/00**

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/001281

(22) Internationales Anmeldedatum:
9. Februar 2005 (09.02.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
04005421.5 8. März 2004 (08.03.2004) EP

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): **SOLVAY FLUOR GMBH** [DE/DE]; Hans-Böckler-
Allee 20, 30173 Hannover (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **BRAUN, Max**
[DE/DE]; Varloh 8, 30900 Wedemark (DE). **EICHER, Jo-**
hannes [DE/DE]; Im Bosenkamp 24a, 31319 Sehnde-Ilten
(DE).

(74) Anwalt: **FISCHER, Reiner**; c/o Solvay Fluor GmbH,
Hans-Böckler-Allee 20, 30173 Hannover (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ,
TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA,
ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL,
PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu ver-
öffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: PRODUCTION OF CARBONYL FLUORIDE

(54) Bezeichnung: HERSTELLUNG VON CARBONYLFLUORID

(57) Abstract: Carbonyl fluoride which can be used as an etching gas, produced by photochemical oxidation of chlorodifluoromethane or trifluoromethane with light, preferably light having a wavelength of ≥ 280 nm in the presence of chlorine.

(57) Zusammenfassung: Carbonylfluorid, das auch als Ätzwassgas verwendet werden kann, lässt sich durch photochemische Oxidation von Chlordifluormethan oder Trifluormethan mit Licht, beispielsweise mit Licht einer Wellenlänge ≥ 280 nm in Anwesenheit von Chlor herstellen.



WO 2005/085129 A2

Herstellung von Carbonylfluorid

Beschreibung

Die Erfindung bezieht sich auf die Herstellung von Carbonylfluorid (Fluorphosgen) durch photochemische Oxidation.

Carbonylfluorid ist als neues Ätzwassergas für die Reinigung von CVD-Reaktoren vorgeschlagen worden. Die technische Herstellung ist durch Erhitzen eines Monohalodifluormethans möglich, siehe EP-A-0 310255. In wissenschaftlichen Publikationen ist auch die photochemische Oxidation von Chlordifluormethan in Anwesenheit von Chlor beschrieben worden, siehe E. O. Edney und D. J. Driscoll, Int. Journal of Chemical Kinetics, Vol. 24(1992), Seiten 1067 bis 1081. Der Gehalt an HCFC-22 in der Bestrahlungszelle lag im ppm-Bereich, der Druck betrug 700 Torr. Ziel war es, Erkenntnisse über die troposphärische Zersetzung verschiedener Halogenkohlenwasserstoffe zu erhalten.

In der Publikation von V. A. Kuzmenko in Zhurnal Fizicheskoi Khimii 63 (1989), Seiten 1911 und 1912 wurde ein IR-Laser zur Bestrahlung eines Gemisches eingesetzt, das HCFC-22, Sauerstoff und Chlor enthielt.

R. Atkinson, G. M. Breuer, J. N. Pitts, jr. und H. L. Sandoval beschreiben im Journal of Geophysical Research 81 (1976), Seiten 5765 bis 5770 die Photooxidation von HCFC-22 im Hinblick auf das Verhalten dieser Verbindung in der Troposphäre und Stratosphäre. Die Reaktion wurde bei niedrigem Druck und in Anwesenheit von Stickstoffdioxid und ggf. N_2O für eine Zeitdauer von 20 bis 80 Stunden durchgeführt.

Andere Autoren haben die Photooxidation von HCFC-22 in Anwesenheit von Wasserstoffperoxid beschrieben.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, ein technisch vorteilhaft durchführbares Verfahren zur Herstellung von Carbonylfluorid, $C(O)F_2$, anzugeben. Diese Aufgabe wird durch das Verfahren der vorliegenden Erfindung gelöst.

Das erfindungsgemäße Verfahren sieht die Herstellung von $\text{C}(\text{O})\text{F}_2$ durch Photooxidation von CHClF_2 oder CHF_3 mit Sauerstoff vor. Dabei werden vorzugsweise keine Laser-Strahler als Strahlungsquelle verwendet, sondern es wird bevorzugt Licht eingestrahlt, das nicht aus einer einzigen Wellenlänge besteht, sondern einen Spektralbereich aufweist, der mindestens 50 nm umfasst (d.h. der Lichtanteil mit niedrigster Wellenlänge und der Lichtanteil mit der höchsten Wellenlänge liegen mindestens 50 nm auseinander). Vorzugsweise liegt mindestens ein Teil der Strahlung dabei im Bereich von 280 nm bis hin zum langwelligen Ende des sichtbaren Lichtes, d.h. bis hin zu etwa 750 nm. Das besagt aber nicht, dass Strahlung über den gesamten Bereich kontinuierlich abgegeben werden muss. Dabei wird der Begriff "Licht" nicht einschränkend auf "sichtbares Licht" benutzt; er umfasst auch Strahlung außerhalb des Bereichs des sichtbaren Lichts.

Die Verwendung von CHClF_2 (HCFC-22) ist bevorzugt und dient zur weiteren Erläuterung der Erfindung.

Der Druck im Reaktor entspricht bevorzugt mindestens dem Umgebungsdruck, also 1 bar (abs.). Er kann auch darüber liegen. Der Druck liegt bevorzugt im Bereich von 1 bar (abs.) bis 11 bar (abs.). Die Temperatur liegt bevorzugt im Bereich von 20 bis 300 °C, besonders im Bereich von 30 bis 300 °C, insbesondere im Bereich von 30 bis 90 °C und ganz besonders im Bereich von 50 bis 90 °C. Vorteilhaft wählt man die Bedingungen hinsichtlich Druck und Temperatur derart, dass das Reaktionsgemisch gasförmig bleibt.

Ganz besonders bevorzugt arbeitet man drucklos. Der Begriff "drucklos" bedeutet im Rahmen der vorliegenden Erfindung, dass auf die Reaktionsmischung außer dem Umgebungsdruck (d.h. etwa 1 bar), dem Förderdruck der Halogenkohlenstoff-Ausgangsverbindung sowie des Sauerstoffgases (bzw. des sauerstoffhaltigen Gases, man kann z.B. Luft oder Sauerstoff/Inertgas-Gemische einsetzen) und des gegebenenfalls eingesetzten Chlors sowie dem sich gegebenenfalls ausbildenden Druck durch bei der Reaktion entstehendes Chlorwasserstoffgas kein zusätzlicher Druck einwirkt. Der Gesamtdruck im Reaktor ist dann zweckmäßig kleiner als 2 bar absolut, je nach Förderdruck sogar kleiner als 1,5 bar absolut, aber größer als der Umgebungsdruck.

Anders als im Stand der Technik liegt das HCFC-22 in der vorliegenden Erfindung nicht im ppm-Bereich, sondern in signifikanter Menge im Reaktor vor. So beträgt sein Anteil im Reaktionsgemisch bevorzugt mindestens 5 mol.-%, vorzugsweise mindestens 10 mol.-%.

Das Verfahren kann batchweise oder bevorzugt kontinuierlich durchgeführt werden. Vorzugsweise geht man so vor, dass man kontinuierlich Ausgangsmaterial (die entsprechende Ausgangsverbindung, ein Sauerstoff enthaltendes Gas wie Luft oder reinen Sauerstoff und gegebenenfalls Chlor) in eine Durchflussapparatur einspeist und entsprechend der eingespeisten Menge kontinuierlich Reaktionsprodukt bzw. Reaktionsgemisch abzieht. Die durchschnittliche Verweilzeit im Reaktionsgefäß liegt vorteilhaft zwischen 0,01 und 30 Minuten, bevorzugt zwischen 0,1 bis 3 min, besonders bevorzugt zwischen 0,3 und 1,5 Minuten. Die optimale durchschnittliche Verweilzeit, die u.a. von der Art der Lampen, der Strahlungsleistung der Lampen und von geometrischen Parametern der Bestrahlungsapparatur abhängig ist, kann man durch einfache Handversuche und Analyse des Produktstroms, beispielsweise durch Gaschromatographie, ermitteln. Vorteilhaft kann es auch sein, die Reaktionsmischung beispielsweise durch geeignete Einbauten im Reaktor gut zu verwirbeln. Die optimale Verweilzeit bei batchweiser Durchführung kann in gleicher Weise ermittelt werden.

Das Verfahren kann in zwei bevorzugten Ausführungsformen durchgeführt werden, nämlich in Abwesenheit von Chlor, oder, bevorzugt, in Anwesenheit von Chlor als Initiator. Bei Anwesenheit von Chlor als Initiator ist es wünschenswert, einen bestimmten Wellenbereich, nämlich denjenigen unterhalb von 280 nm, nicht auf die Reaktionsmischung einwirken zu lassen. Beide Ausführungsformen werden im Folgenden erläutert.

Eine Ausführungsform sieht also die Photooxidation in Abwesenheit von Chlor oder anderen Radikalinitiatoren oder Aktivatoren vor. Beispielsweise kann die Bestrahlung durch Quarzglas hindurch vorgenommen werden; andere Bauteile des Reaktors, die nicht zwischen Lichtquelle und Reaktionsgemisch angeordnet sind, können natürlich aus beliebigen Bauteilen, z.B. auch aus Borsilikat-Glas sein (welches bestimmte Strahlungsanteile filtert, siehe unten). Als Strahler eignen sich übliche Strahler, die beispielsweise Strahlung im Bereich von 250 bis 400 nm oder sogar bis 600 nm abgeben (das Spektrum kann auch über die untere oder obere Grenze hinausgehen, beispielsweise bis zur Grenze des sichtbaren Lichts, etwa 750 nm). Bei der Abwesenheit von Chlor ist es unbedenklich, wenn Licht unterhalb von 280 nm auf die Reaktionsmischung einwirkt.

Eine weitere, bevorzugte Ausführungsform sieht die Bestrahlung in Anwesenheit von elementarem Chlor unter Bestrahlung mit Licht einer Wellenlänge von ≥ 280 nm vor, wobei pro Mol CHClF_2 maximal 0,5 Mol elementares Chlor im Reaktionsgemisch enthalten sind. Bevorzugt werden pro Mol CHClF_2 0,01 bis 0,50 mol Chlor, vorzugsweise 0,03 bis 0,25 mol, insbesondere 0,05 bis 0,20 mol elementares Chlor eingesetzt.

Wasserstoffperoxid, Ozon oder Stickstoffoxide wie N_2O oder NO_2 werden bevorzugt nicht dem Reaktionsgemisch zugesetzt.

Umsatzrate, Ausbeute und Selektivität sind besonders hoch, wenn man HCFC-22 und Sauerstoff in Anwesenheit von elementarem Chlor umsetzt und eine aktivierende Bestrahlung mit Licht einer Wellenlänge $\lambda \geq 280$ nm vornimmt. Frequenzen einer Wellenlänge unterhalb von 280 nm sind dann im Wesentlichen aus dem Frequenzspektrum ausgeblendet. Dies kann man dadurch bewirken, dass man Bestrahlungslampen verwendet, die nur Licht einer Wellenlänge oberhalb oder bei 280 nm abstrahlen, und/oder man verwendet Mittel, die Frequenzen unterhalb von 280 nm aus dem abgestrahlten Licht ausblenden. Beispielsweise kann man durch Glas bestrahlen, welches nur für Licht einer Wellenlänge von 280 nm oder darüber durchlässig ist, also den kürzerwelligen Strahlungsanteil herausfiltert. Gut geeignet dafür sind beispielsweise Borosilikat-Gläser. Geeignete Gläser enthalten beispielsweise 7 bis 13 % B_2O_3 , 70 bis 80 % SiO_2 , ferner 2 bis 7 % Al_2O_3 und 4 bis 8 % $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ sowie 0 bis 5% Erdalkalimetalloxide (jeweils Gew.-%). Bekannte Marken für Borosilikat-Gläser sind Duran, Pyrex und Solidex.

Zur Bestrahlung sind besonders gut Bestrahlungslampen geeignet, die nur (UV)Licht einer Wellenlänge ≥ 280 nm abstrahlen. Insbesondere Leuchtstoff-Röhren (z.B. von der Firma Philips) sind sehr gut geeignet. Mit derartigen Lampen kann man die Bestrahlung durch Quarzglas, aber auch durch die vorstehend beschriebenen, den kürzerwelligen Bestrahlungsanteil herausfilternde Gläser vornehmen. Voraussetzung ist natürlich, dass die verwendeten Lampen oder Röhren auch im Absorptionsbereich des elementaren Chlors emittieren. Neben den besonders gut geeigneten Leuchtstoffröhren kann man auch beispielsweise Bestrahlungslampen (z.B. Quecksilber-Mittel- oder Hochdruckstrahler) verwenden; etwaige Linien im Bereich unterhalb von 280 nm werden dann herausgefiltert, beispielsweise indem man durch ein Glas bestrahlt, das nur für Licht einer Wellenlänge bei und oberhalb von 280 nm durchlässig ist. Verwendbare Gläser sind weiter oben beschrieben. Gut geeignet zur Bestrahlung sind auch Lampen, z.B. Quecksilber-Hochdrucklampen, die aufgrund eines Dotierungsmittels überwiegend oder nur im bevorzugten Wellenbereich bei und oberhalb von 280 nm abstrahlen. Quecksilber-Hochdruckstrahler beispielsweise weisen eine recht intensive Bande im Bereich von 254 nm auf, die, wie oben beschrieben wird, beispielsweise durch Borosilikat-Glas herausgefiltert werden kann. Bei durch Metalljodide dotierten Quecksilber-Hochdruckstrahlern ist diese Linie stark unterdrückt. Überraschend ist die oft

überproportionale Erhöhung der Umsatzrate bei Verwendung solcher dotierten Strahler. Besonders gut geeignet sind Quecksilber-Hochdruckstrahler, die mit Galliumjodid, insbesondere Thalliumjodid oder Cadmiumjodid dotiert sind. Auch bei Verwendung solcher dotierter Strahlungslampen filtert man vorteilhaft den kürzerwelligen Strahlungsanteil mit $\lambda < 280$ nm heraus, beispielsweise indem man in Borosilikat-Glas arbeitet.

Das Molverhältnis zwischen der Ausgangsverbindung und Sauerstoff kann in einem weiten Bereich schwanken, zweckmäßig setzt man jedoch mindestens 0,4 Mol Sauerstoff pro Mol Ausgangsverbindung ein. Der Sauerstoff kann auch im Überschuß eingesetzt werden. Besonders gute Ergebnisse werden erzielt, wenn das Molverhältnis zwischen der Ausgangsverbindung und dem Sauerstoff im Bereich von 1:0,4 bis 1:5, vorzugsweise 1:0,4 bis 1:1, insbesondere 1:0,4 bis 1:0,9 liegt. Der Sauerstoff kann wie gesagt in Form von Luft eingesetzt werden. Bevorzugt setzt man den Sauerstoff in Form eines O_2 /Inertgas-Gemisches, insbesondere aber als reinen Sauerstoff ein. In Bezug auf die Produktreinheit ist es wünschenswert, dass möglichst wenig Wasser bei der Umsetzung vorhanden ist (beispielsweise weniger als 30 ppm). Gewünschtenfalls kann man die Reaktanten in bekannter Weise von mitgeschlepptem Wasser befreien, z.B. mittels Molekularsieb.

Der Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist die hohe Selektivität und Ausbeute.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung, ohne sie einzuschränken.

Beispiel 1: Herstellung von Fluorphosgen (COF_2) durch photochemische Reaktion



Ansatzgröße: siehe jeweiliger Versuch

Versuchsdurchführung und Aufbau:

Als Reaktionsraum diente ein aus Duran-Glas gefertigter Reaktor mit einem Füllvolumen von maximal 580 ml, welcher einen Kühlfinger (Duran) und einen Lampenschacht (Quarzglas) aufwies. Die Gaseinleitung erfolgte über eine Glasfritte, die sich am Reaktorboden befand. Der Quecksilberdampf-Hochdruckstrahler wurde mit Pressluft gekühlt.

Zu Versuchsbeginn wurde zuerst die Pressluftkühlung aufgedreht und dann die Lampe gezündet. Nach ca. 10 min hat der Strahler seine Leistung (500 oder 700Watt) erreicht. Es wurde jetzt die Einleitung der Gase begonnen. Zunächst wurde die Einleitung von HCFC-22 (R 22) gestartet, dann die Einleitung des Chlors, schließlich auch noch die Einleitung des Sauerstoffs, so dass alle drei Reaktanten in den Reaktor eingespeist wurden.

Alle Gase wurden dann in einem bestimmten Verhältnis zugleich dosiert und durch den Reaktorraum geleitet. ("Wenig Chlor" bedeutet etwa 0,12 mol/h Chlor pro 1 mol/h CHF_2Cl). Der entstehende Produktgasstrom wurde durch eine Waschflasche (gefüllt mit ca. 5%iger H_2O_2 -Lösung) geleitet, um das überschüssige Chlor aufzufangen und in HCl umzuwandeln. Die Proben des Produktgasstroms wurden vor der Waschflasche entnommen.

Versuch 1:

Ansatz: 0,5 mol R22/h
0,5 mol O_2 /h
wenig Cl_2

Durchführung: Lampenleistung bei 700 Watt

Probenahme und Uhrzeit (Beginn 7:10)	R22 (in g)	R22 mol/h	Cl_2 (in g)	Cl_2 mol/h	O_2 (in g)	O_2 mol/h	Verweilzeit im Reaktor (in min)
07:30	17,2	0,6	2	0,08	4,8	0,5	1,23
07:45	37,7	0,9	2,7	0,04	9,6	0,6	0,94
08:10	54,6	0,5	4,8	0,07	14,6	0,4	1,49

Analysenauswertung der Gasproben (alle Analysen ohne Luft berechnet):

Probennahme:

um 7.45 Uhr:	45,1% COF_2	um 8.10 Uhr:	24,5% COF_2
	44,2% HCl		23,7% HCl
	8,6% CO_2		10,9% CO_2
	1,8% R12		3,9% R12
	0,3% H_2O		37,0% R22

Versuch 2:

Ansatz: 0,5 mol R22/h
 0,5 mol O₂/h
 wenig Cl₂

Durchführung: Lampenleistung bei 500 Watt

Probenahme und Uhrzeit Beginn 7:30	R22 (in g)	R22 mol/h	Cl ₂ (in g)	Cl ₂ mol/h	O ₂ (in g)	O ₂ mol/h	Verweilzeit im Reaktor (in min)
07:50	20,7	0,7	1,8	0,08	5,8	0,5	1,13
08:45	80	0,6	3,8	0,03	21,7	0,5	1,28
09:45	130,8	0,6	11,3	0,1	38,9	0,5	1,21
11:15	220,3	0,7	14,2	0,03	56,9	0,4	1,28
12:00	264,5	0,7	18,3	0,08	75,8	0,8	0,92
13:00	303,7	0,5	22,0	0,1	84,4	0,3	1,71
13:30	342,9	0,9	0	0	97,9	0,8	0,85

Analysenauswertung: (alle Analysen ohne Luft berechnet, ausgenommen die Probe um 13.30 Uhr):

Probennahme:

um 7.50 Uhr:	32,9% COF ₂	8.45 Uhr	43,1% COF ₂
	34,3% HCl		42,7% HCl
	5,5% CO ₂		6,1% CO ₂
	8,6% R12		6,5% R12
	0,3% H ₂ O		0,8% R22
	18,4% R22		
um 9.45 Uhr	44,6% COF ₂	11.15 Uhr	45,6% COF ₂

	41,6% HCl		43,9% HCl
	3,1% CO ₂		5,7% CO ₂
	6,8% R12		3,6% R12
	4,0% R22		1,3% R22
um 12.00 Uhr	44,9% COF ₂	um 13.00 Uhr	42,0% COF ₂
	40,3% HCl		41,8% HCl
	11,8% CO ₂		13,9% CO ₂
	2,6% R12		1,7% R12
	0,3% R22		0,5% H ₂ O
um 13.30 Uhr	49,3% Luft (O ₂)		
	44,0% R22		
	2,2% HCl		
	2,2% CO ₂		
	2,0% COF ₂		
	0,2% H ₂ O		

Versuch 3:

Ansatz: 0,5 mol R22/h
0,5 mol O₂/h
wenig Cl₂

Durchführung: Lampenleistung bei 500 Watt

Probenahme und Uhrzeit (Beginn 7:45)	R22 (in g)	R22 mol/h	Cl ₂ (in g)	Cl ₂ mol/h	O ₂ (in g)	O ₂ mol/h	Verweilzeit im Reaktor (in min)
08:45	61,9	0,7	4,7	0,07	16,3	0,5	1,14
09:45	118,8	0,7	8,6	0,06	33	0,5	1,15
11:15	205,7	0,7	12,5	0,04	58,8	0,5	1,17
11:45	242,6	0,9	12,7	0,006	65,6	0,4	1,11

Analysenauswertung (alle Analysen ohne Luft berechnet):

Probennahme:

um 8.45 Uhr:	43,6% COF ₂	um 9.45 Uhr:	46,0% COF ₂
	42,3% HCl		43,2% HCl
	10,7% CO ₂		6,9% CO ₂
	1,7% R12		1,2% R12
	1,0% R22		2,2% R22
	0,6% H ₂ O		0,6% H ₂ O
um 11.15 Uhr	36,7% COF ₂	um 11.45 Uhr	41,7% COF ₂
	38,4% HCl		40,7% HCl
	8,4% CO ₂		7,2% CO ₂
	0,9% R12		0,9% R12
	15,4% R22		9,3% R22
	0,2% H ₂ O		0,3% H ₂ O

Beispiel 2: Herstellung von Fluorphosgen (COF₂) durch photochemische Reaktion
(mit Quarzglaskühlfinger und ohne Cl₂)Versuchsdurchführung und Aufbau:

Als Reaktionsraum dient ein aus Duran-Glas gefertigter Reaktor mit einem Füllvolumen von maximal 580ml, welcher einen aus Quarz gefertigten Kühlfinger und einen Lampenschacht (Quarzglas) aufwies. Die Gaseinleitung erfolgte über eine Glasfritte, die sich am Reaktorboden befand. Der Quecksilberdampf- Hochdruckstrahler wurde mit Pressluft gekühlt. Zu Versuchsbeginn wurde zuerst die Pressluftkühlung aufgedreht und dann die Lampe gezündet. Nach ca. 10 min hatte der Strahler seine Leistung erreicht. Zunächst wurde HCFC-22 in den Reaktor eingeleitet und dann der Sauerstoff zugeschaltet.

Die beiden Gase wurden nun in einem bestimmten Verhältnis zugleich dosiert und durch den Reaktorraum geleitet. Der entstehende Produktgasstrom wurde analysiert.

Versuch 2.1:

Ansatz: 0,5 mol R22/h
0,4 mol O₂/h

Durchführung: Lampenleistung bei 500 Watt

Probenahme und Uhrzeit (Beginn 9:00)	R22 (in g)	R22 mol/h	O ₂ (in g)	O ₂ mol/h	Verweilzeit im Reaktor (in min)
09:30	29,5	0,68	11,5	0,70	1,05
10:00	43,8	0,51	19,0	0,59	1,32
10:30	62,5	0,43	26,0	0,44	1,67
11:00	83,6	0,49	35,0	0,56	1,38
11:30	102,3	0,43	40,0	0,31	1,96
12:00	120,2	0,41	45,5	0,34	1,93
13:00	157,1	0,43	55,5	0,31	1,96
13:30	176,3	0,44	61,0	0,34	1,86

Analysenauswertung:

Probennahme:

um 9.30 Uhr	56,2% O ₂	10.00 Uhr	38,8% COF ₂
	15,6% COF ₂		34,7% HCl
	9,7% HCl		7,7% CO ₂
	1,3% CO ₂		14,2% R22
	16,6% R22		0,4% H ₂ O
	0,4% H ₂ O		3,7% COFCl
	0,24% COFCl		0,6% R12
			0,04% COCl ₂

Um 10.30 Uhr	35,9% COF ₂ 31,3% HCl 6,1% CO ₂ 21,4% R22 0,2% H ₂ O 4,5% COFCl 0,6% R12 0,05% COCl ₂	um 11.00 Uhr	35,4% COF ₂ 32,3% HCl 7,1% CO ₂ 18,6% R22 5,7% COFCl 0,8% R12 0,07% COCl ₂
um 11.30 Uhr	33,6% COF ₂ 33,7% HCl 8,1% CO ₂ 18,6% R22 5,7% COFCl 0,7% R12 0,1% COCl ₂	um 12.00 Uhr	31,2% COF ₂ 29,9% HCl 7,9% CO ₂ 24,4% R22 5,7% COFCl 0,9% R12 0,1% COCl ₂
um 13.00 Uhr	30,9% COF ₂ 28,0% HCl 6,8% CO ₂ 27,3% R22 0,2% H ₂ O 5,9% COFCl 0,7% R12 0,1% COCl ₂	um 13.30 Uhr	27,1% COF ₂ 30,4% HCl 11,5% CO ₂ 23,5% R22 6,4% COFCl 1,0% R12 0,2% COCl ₂

Die Beispiele belegen, dass besonders gute Ausbeute und Umsatz bei der Durchführung in Anwesenheit von Chlor und mit Licht erreicht werden, dessen kürzerwelliger Anteil ($\lambda < 280$ nm) herausgefiltert ist.

Beispiel 3: Herstellung von C(O)F₂ mit einem Molverhältnis von HCFC-22 zu O₂ von 1:0,8

Im vorstehend beschriebenen Reaktor mit ca. 580 ml Innenvolumen wurden HCFC-22, O₂ und Cl₂ mit einem Durchsatz von 1,0 mol/h HCFC-22, 0,8 mol/h O₂ und 0,06 mol/h Cl₂

eingespeist, so dass sich eine Verweilzeit von etwa 1 min ergab, und bei 50 °C miteinander umgesetzt.

Eine Wiederholung des Versuches wurde mit einem Durchsatz von 0,8 mol/h HCFC-22, 0,64 mol/h O₂ und 0,05 mol/h Cl₂ vorgenommen.

Bei gutem Umsatz wurde eine Selektivität von ca. 99,0 bis 99,3 % an C(O)F₂ erreicht.

Die Isolierung des Carbonylfluorids kann nach üblichen Methoden erfolgen, beispielsweise durch Tieftemperatur- oder Druckdestillation.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von $\text{C}(\text{O})\text{F}_2$ durch Photooxidation von CHClF_2 oder CHF_3 mit Sauerstoff.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die Bestrahlung in Abwesenheit von Chlor vornimmt und Licht einstrahlt, das auch Wellenlängen $< 280 \text{ nm}$ aufweisen kann, oder dass man die Bestrahlung in Anwesenheit von elementarem Chlor mit Licht einer Wellenlänge von $\geq 280 \text{ nm}$ vornimmt, wobei pro Mol CHClF_2 oder CHF_3 maximal 0,50 Mol elementares Chlor im Reaktionsgemisch enthalten ist.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass pro Mol CHClF_2 oder CHF_3 0,05 bis 0,20 mol elementares Chlor enthalten sind.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die Bestrahlung bei einer Temperatur von 20 bis 300°C , vorzugsweise 30 bis 300°C , insbesondere 50 bis 90°C durchführt.
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die Bestrahlung bei einem Druck von 1 bis 11 bar (abs.) durchführt.
6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktanden gasförmig vorliegen.
7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung kontinuierlich durchgeführt wird.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die durchschnittliche Verweilzeit im Reaktor zwischen 0,1 und 3 Minuten liegt.
9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man CHClF_2 als Ausgangsverbindung einsetzt.